

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Shuhei YADA et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed April 21, 2004 : Attorney Docket No. 2004_0589A

METHOD FOR COLLECTING ACRYLIC ACID
(Rule 1.53(b) Continuation of PCT/JP02/11377
filed October 31, 2002)

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2001-340300, filed November 6, 2001, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Shuhei YADA et al.

By Warren M. Cheek, Jr.
Warren M. Cheek, Jr.
Registration No. 33,367
Attorney for Applicants

WMC/dlk
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
April 21, 2004

2004-0589A
S. Yada et al
op 1427

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 1 1 月 6 日
Date of Application:

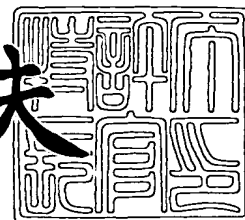
出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 3 4 0 3 0 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 1 - 3 4 0 3 0 0]

出 願 人 三 菱 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 1 4 0 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 J07690

【提出日】 平成13年11月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 57/05

【発明の名称】 アクリル酸の捕集方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 矢田 修平

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 神野 公克

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 小川 寧之

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 鈴木 芳郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100089244

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 遠山 勉

【選任した代理人】

【識別番号】 100090516

【弁理士】

【氏名又は名称】 松倉 秀実

【選任した代理人】

【識別番号】 100100549

【弁理士】

【氏名又は名称】 川口 嘉之

【連絡先】 03-3669-6571

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012092

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル酸の捕集方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化により得られるアクリル酸を含む反応ガスから、アクリル酸を水性媒体により捕集する工程を有するアクリル酸の捕集方法において、

前記捕集前の反応ガス中の全凝縮成分に対するアクリル酸の重量分率を A とし、前記捕集工程に用いる捕集装置の缶出液中のアクリル酸の重量分率を B としたとき、下記式 (1) を満たすことを特徴とするアクリル酸の捕集方法。

【数 1】

$$(B/A) < 1.25 \quad (1)$$

【請求項 2】 前記水性媒体は、90 重量%以上の水を含有する水溶液である請求項 1 記載のアクリル酸の捕集方法。

【請求項 3】 前記捕集工程に用いる捕集装置は、捕集塔を有する塔式捕集装置である請求項 1 又は 2 に記載のアクリル酸の捕集方法。

【請求項 4】 前記塔式捕集装置の捕集塔の塔頂温度を一定の範囲内に保って捕集を行うことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載のアクリル酸の捕集方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル酸の捕集方法に関し、より詳しくは、プロピレン等の接触気相酸化により得られたアクリル酸を含有する気体から、アクリル酸を溶媒により捕集するアクリル酸の捕集方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アクリル酸は、プロピレン、アクロレイン等の接触気相酸化により製造され、アクリル酸を含有するガスから捕集溶媒を用いて捕集する方法により、得ることができる。

【0003】

これまでの、アクリル酸を含有するガスからの、アクリル酸の溶媒による捕集方法としては、例えば、水又は水溶液を捕集溶媒として用いて捕集する方法が挙げられる。

【0004】

このような、従来の水溶液によるアクリル酸含有ガスからのアクリル酸の捕集においては、捕集装置から排出されるガス中に含まれる水分に同伴して、アクリル酸の一部も捕集しきれずにガスと共に排出されるという問題点があった。

【0005】

これに対し、捕集装置内の内装物の形状や配置方法、捕集に用いる水溶液の組成などの検討（特開平13-19655号公報、特開平9-157213号公報等）が行われてきているが、捕集塔の塔頂より留出するアクリル酸は、運転条件に左右され、長期安定してアクリル酸の塔頂ロスを低く抑えることは困難である。また、捕集装置内の内装物に高性能の充填物を採用する方法においては、運転の変動によって塔頂へ留出するアクリル酸が増加した場合、アクリル酸の重合による閉塞を起こしやすいという問題があるため、充分ではない。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、捕集装置を用いてのアクリル酸含有ガスからのアクリル酸の捕集において、ガス中に残留するアクリル酸濃度が低減されたアクリル酸の捕集方法を提供することを目的とする。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記問題点を解決するため、各種の検討を行った結果、捕集の際に、ガス中に残留するアクリル酸濃度が、捕集前の反応ガス中の全凝縮成分に対するアクリル酸の重量分率と、前記捕集工程に用いる捕集装置の缶出液中のアクリル酸の重量分率と密接な関係があることを見出した。

【0008】

すなわち、本発明は、以下の通りである。

(1) プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化により得られるアクリル酸を含む反応ガスから、アクリル酸を水性媒体により捕集する工程を有するアクリル酸の捕集方法において、

前記捕集前の反応ガス中の全凝縮成分に対するアクリル酸の重量分率をAとし、前記捕集工程に用いる捕集装置の缶出液中のアクリル酸の重量分率をBとしたとき、下記式(1)を満たすことを特徴とするアクリル酸の捕集方法。

【0009】

【数2】

$$(B/A) < 1.25 \quad (1)$$

(2) 前記水性媒体は、90重量%以上の水を含有する水溶液である(1)のアクリル酸の捕集方法。

(3) 前記捕集工程に用いる捕集装置は、捕集塔を有する塔式捕集装置である(1)又は(2)のアクリル酸の捕集方法。

(4) 前記塔式捕集装置の捕集塔の塔頂温度を一定の範囲内に保って捕集を行うことを特徴とする(1)～(3)のいずれかのアクリル酸の捕集方法。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明におけるアクリル酸は、通常、工業的には、プロピレン及び／又はアクロレインを固体触媒存在下で分子状酸素により酸化する、いわゆる接触気相酸化によって得られる。

【0011】

詳しくは、一般的なアクリル酸の製造法として、プロピレンを酸化モリブデン系固体酸化触媒の存在下で、空気などの分子状酸素含有ガスと反応させて直接アクリル酸を製造する方法(1段法:例えば特開平7-53448号等公報参照)と、第1の反応帯域でプロピレンを酸化モリブデン系固体酸化触媒の存在下で分子状酸素と反応させてアクロレインを得、次いで第2の反応帯域でアクロレインを酸化モリブデン系固体酸化触媒の存在下で分子状酸素と反応させてアクリル酸を製造する方法(2段法:例えば特開昭47-10614号公報、特開昭63-93747号公報等参照)などがあり、これらに記載の方法が本発明においては

好ましく使用できる。

【0012】

本発明において、上記のようにして得られたアクリル酸は、アクリル酸を含むガス状態であるため、反応ガスから分離するために水性媒体と接触させて捕集し、アクリル酸含有水溶液として得る。その際、捕集前の反応ガス中の全凝縮成分に対するアクリル酸の重量分率をAとし、前記捕集工程に用いる捕集装置の缶出液中のアクリル酸の重量分率をBとしたとき、下記式(1)を満たすことが好ましい。

【0013】

【数3】

$$(B/A) < 1.25 \quad (1)$$

なお、捕集前の反応ガス中の全凝縮成分に対するアクリル酸の重量分率Aは、(反応ガス中のアクリル酸重量) / (反応ガス中の全凝縮成分の重量) で表されるものである。

【0014】

(B/A) < 1.25 とすることで、溶媒中のアクリル酸捕集効率を高めることができる。より好ましくは、(B/A) < 1.1 である。なお、B/A は塔頂温度や捕集前の反応ガス供給量、捕集溶媒の使用量や捕集溶媒中の水分含有量等により調整することができる。

【0015】

反応ガス中の全凝縮成分に対するアクリル酸重量、全凝縮成分の重量、缶出液中のアクリル酸の重量比は、例えば、反応ガスや缶出液をサンプリングしてガスクロマトグラフィー法で分析する方法により、分析することができる。

【0016】

本発明における反応ガスは、通常 250 ~ 300℃ 程度の高温で接触気相酸化して発生するアクリル酸を含んだ反応ガスであるが、捕集塔に供給される前に、140 ~ 250℃、特に 170 ~ 220℃ に冷却されることが好ましい。

【0017】

本発明の捕集方法において用いられる溶媒は、90重量%以上の水を含有する

水溶液を用いることが好ましく、より好ましくは、92重量%以上の水を含有する水溶液が用いられる。捕集溶媒の水以外の成分としては、ホルムアルデヒド、蟻酸、酢酸、アクリル酸等が挙げられる。捕集溶媒としてこれらを用いることで、アクリル酸の捕集効率を向上させることができる。

【0018】

本発明の捕集方法に用いられる捕集装置としては、捕集塔を有する塔式捕集装置が好ましい。捕集塔としては、特に制限はないが、棚段式又は充填物式等の捕集塔が挙げられる。

【0019】

本発明において、上記 B/A の値を1.25未満とするためには、塔式捕集装置の捕集塔の塔頂温度が一定範囲内、具体的には、定常運転条件に対して $\pm 1^{\circ}\text{C}$ となるように保つことが好ましい。そのためには、塔式捕集装置が塔底部あるいは塔頂部周りに、例えば、除熱用のコイルや外部熱交換器等の除熱装置を設けることにより、除熱を制御すればよい。塔頂温度が一定であると、塔頂部より留出する水（水蒸気）の量を一定に保つことができ、塔底部のアクリル酸水溶液の水濃度、すなわち缶出液中のアクリル酸濃度を一定に保つことができる。

【0020】

また、 B/A を小さく調整するために、①除熱装置による除熱量を大きくする、②捕集溶媒として用いる水性媒体の量を増やす、③反応ガスの温度を下げる（ただし、最低 140°C 以上）、等の方法で行えばよい。定常運転時には、①の方法が好ましく用いられる。

【0021】

また、アクリル酸による重合閉塞を回避する点から、塔底温度は 86°C 以下、塔頂温度は 72°C 以下とすることが好ましい。

【0022】

以下に、本発明の一つの実施の形態を図を用いて説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0023】

図1は、本発明の一つの実施の形態を示す系統図である。図1において、接触

気相酸化して得られるアクリル酸を含む反応ガス 1 は、酸化反応器出口から、捕集塔 2 の塔底部に供給される。該反応ガス 1 は、捕集塔に供給される前に、酸化反応器出口あるいは熱交換器（図示せず）により、 $140 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、特に $170 \sim 220^{\circ}\text{C}$ に冷却されることが好ましい。 140°C よりも低い温度に冷却すると、このラインにおいてアクリル酸が凝縮し、重合し、配管等を閉塞させることがあるため好ましくない。また温度が高すぎると、ガスの体積、捕集塔における所要除熱量が増大するため捕集塔の塔径が大きくなり、設備費が高くなると共に捕集効率を低下させる傾向がある。

【0024】

アクリル酸を、プロピレンの接触気相酸化により生成する場合、得られる反応ガスは、一般にアクリル酸、窒素、二酸化炭素、酸素、一酸化炭素、非凝縮性炭化水素、凝縮性の有機物、水等が含有される。なお、本発明において「凝縮性」とは、その純物質の沸点が 20°C 未満のものをいう。

【0025】

捕集溶媒としての水溶液 3 が、捕集塔の塔頂部に供給される。水溶液 3 の供給温度は $20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましい。供給される水溶液 3 に含まれる水の量は、反応ガス中に含まれる水の量に対して、 $0.5 \sim 2$ 倍量が好ましい。水溶液の供給温度は低いほど好ましいが、通常 $20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ のものが用いられる。 20°C よりも低いものは、冷凍設備等、冷却のためのコストがかかる場合があるためあまり経済的でなく、一方、 50°C を超えるものは捕集効率が低下する傾向がある。

【0026】

反応ガス中の全凝縮成分に対するアクリル酸の重量分率、缶出液中のアクリル酸の重量分率は、 B/A が 1.25 未満となるようにする。 B/A を 1.25 未満とするためには、上述のように塔式捕集装置の捕集塔の塔頂温度が一定範囲内、具体的には、定常運転条件に対して $\pm 1^{\circ}\text{C}$ となるように、塔底部あるいは塔頂部周りに熱交換器 6 を設けて除熱を制御すればよい。塔頂温度を一定範囲内とするこにより、塔頂部より留出する水（水蒸気）5 の量を一定に保つことができ、塔底部のアクリル酸水溶液の水濃度、すなわち缶出液 4 中のアクリル酸濃度を一定に保つことができる。

【0027】

上記のようにして捕集されたアクリル酸含有水溶液は、アクリル酸の製造法において行われる通常の工程、すなわち、アクリル酸含有水溶液を適当な抽出溶剤で抽出する抽出工程、溶剤分離工程、精製工程等を経て、精製アクリル酸とすることができる。

【0028】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

【0029】

【実施例1】

プロピレンを空気及び水・窒素・二酸化炭素からなる不活性ガスと混合し、第一の反応帯域でプロピレンを酸化モリブテン系固体触媒存在下で分子状酸素と反応させてアクロレインを得、次いで、第二の反応帯域でアクロレインを酸化モリブテン系固体触媒の存在下で分子状酸素と反応させて、アクリル酸 3, 200 kg/h を含む反応ガスを得た。

<1>反応ガス組成

<モル分率>

・ 窒素+二酸化炭素 71.6%

・ 上記以外の非凝縮成分 5.3%

(具体的には、未反応の原料プロピレン、酸素、一酸化炭素、など)

・ アクリル酸 6.3%

・ 水 16.4%

・ 上記以外の凝縮成分 0.4%

(具体的には、酢酸、マレイン酸など)

<重量分率>

・ 窒素+二酸化炭素 68.2%

・ 上記以外の非凝縮成分 5.8%

・ アクリル酸 15.2%

- ・ 水 10.0%
- ・ 上記以外の凝縮成分 0.8%

上記反応ガス中の凝縮成分中のアクリル酸の重量分率は、58.5重量%であった。

<2>捕集装置

捕集装置としては、棚段式捕集塔を用いた。上記で得られた反応ガスを、酸化反応器出口のラインに設けられた熱交換器で170℃に冷却し、捕集塔の塔底部へ供給した。

【0030】

塔底液（塔底部に生成した、缶出液となるアクリル酸含有水溶液）を下から六段目の棚段に循環するラインがあり、ライン上に循環液を冷却する熱交換器を有する。

【0031】

本実施例に用いる捕集塔は、36段の棚段を有する。捕集溶媒として、温度40℃で、水93重量%、酢酸6重量%の水溶液（残り1%は、ホルムアルデヒド、蟻酸、アクリル酸）を、塔頂部から捕集塔に供給し、塔頂圧力105kPaで操作した。水量は、反応ガス中に含まれる水の量と同量とした。

【0032】

捕集塔の塔頂温度が60℃になるよう、熱交換器の負荷を調整して運転した。

<3>結果

上記のようにして捕集した缶出液中のアクリル酸濃度は61.8重量%、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは0.4%であった。運転結果をまとめて表1に示す。

【0033】

なお、アクリル酸のロスは以下のように測定した。捕集塔の塔頂からの配管に設けられたサンプリングノズルより塔頂ガスをサンプリングし、これを冷却して液化させたものと、液化しなかったガス分について、それぞれガスクロマトグラフィーで組成を分析した。反応器に供給されたガス量から、各成分の絶対量を算出し、塔底液のアクリル酸との合計を100%とした場合の比率を算出した。な

お、塔底液の組成もガスクロマトグラフィーを用い、塔底液量は流量計を用いた。

【0034】

【実施例 2】

塔頂温度を 63.5℃とした以外は、実施例 1 と同じ条件で、アクリル酸の捕集を行った。缶出液中のアクリル酸濃度は 67.5 重量%、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは 1.9%であった。結果を表 1 に示す。

【0035】

【比較例 1】

塔頂温度を 66.5℃として、B/A を高くする運転を行った以外は、実施例 1 と同じ条件で、アクリル酸の捕集を行った。缶出液中のアクリル酸濃度は 73.6 重量%、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは 5.4%であった。結果を表 1 に示す。

【0036】

【比較例 2】

塔頂温度を 66.5℃とし、用いた捕集塔の棚段を 10 段増加した以外は、実施例 1 と同じ条件で、アクリル酸の捕集を行った。缶出液中のアクリル酸濃度は 74.4 重量%、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは 4.4%であった。

【0037】

捕集塔の棚段を高くすることにより缶出液中のアクリル酸濃度は高くなったが、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは大きかった。結果を表 1 に示す。

【0038】

【実施例 3】

反応ガス中の窒素+二酸化炭素の濃度を 4 mol% 増加し、その分だけ水を減らして、捕集塔に供給し、塔頂温度を 59℃とした以外は、実施例 1 と同じ条件で捕集を行った。

【0039】

この時、反応ガス中の凝縮成分中のアクリル酸濃度は、64.7 重量%であった。缶出液中のアクリル酸濃度は 68.3 重量%、塔頂留出ガスからのアクリル

酸のロスは0.5%であった。結果を表1に示す。

【0040】

【比較例3】

塔頂温度を65.0℃とした以外は、実施例3と同じ条件で、アクリル酸の捕集を行った。缶出液中のアクリル酸濃度は81.3重量%、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは5.3%であった。結果を表1に示す。

【0041】

【実施例4】

塔頂温度を66.5℃とし、捕集に用いる水溶液中の水の量を反応ガスに含まれる水の量の1.5倍とする以外は、実施例1と同じ条件で、アクリル酸の捕集を行った。缶出液中のアクリル酸濃度は61.8重量%、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは0.3%であった。結果を表1に示す。

【0042】

【比較例4】

塔頂温度を71.0℃とした以外は、実施例4と同じ条件で、アクリル酸の捕集を行った。缶出液中のアクリル酸濃度は73.7重量%、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは3.8%であった。結果を表1に示す。

【0043】

【実施例5】

塔頂温度を55.5℃とし、捕集に用いる水溶液中の水の量を反応ガスに含まれる水の量の0.7倍とする以外は、実施例1と同じ条件で、アクリル酸の捕集を行った。缶出液中のアクリル酸濃度は63.0重量%、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは0.9%であった。結果を表1に示す。

【0044】

【比較例5】

塔頂温度を62.0℃とした以外は、実施例5と同じ条件で、アクリル酸の捕集を行った。缶出液中のアクリル酸濃度は73.8重量%、塔頂留出ガスからのアクリル酸のロスは4.3%であった。結果を表1に示す。

【0045】

【表 1】

	塔頂アクリル酸 kg/h	塔底液流量 kg/h	塔底アクリル酸		塔頂ロス %	B / A
			濃度 (wt%)	流量 (kg/h)		
実施例 1	12	5110	61.8	3158	0.4	1.06
実施例 2	60	4600	67.5	3105	1.9	1.15
比較例 1	172	4070	73.6	2995	5.4	1.26
比較例 2	140	4090	74.4	3043	4.4	1.27
実施例 3	16	4620	68.3	3155	0.5	1.06
比較例 3	169	3700	81.3	3008	5.3	1.26
実施例 4	9	5150	61.8	3183	0.3	1.06
比較例 4	121	4220	73.7	3110	3.8	1.26
実施例 5	28	5000	63.0	3150	0.9	1.08
比較例 5	137	4150	73.8	3066	4.3	1.26

塔底アクリル酸量は、塔底液流量×塔底アクリル酸濃度で換算。
 塔頂ロスは、(塔頂アクリル酸)÷(塔頂アクリル酸+塔底アクリル酸)×100(%)で換算。

【0046】

【発明の効果】

本発明によれば、アクリル酸を水性媒体により捕集する際、ガス中に残留するアクリル酸濃度を低減し、効率よく捕集することができる。

【図面の簡単な説明】

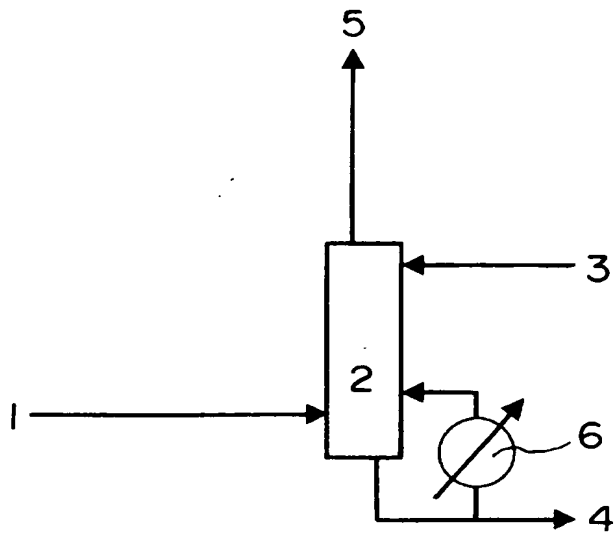
【図 1】 本発明の捕集方法の一つの実施の形態を示す系統図である。

【符号の説明】

- 1 反応ガス
- 2 アクリル酸捕集塔
- 3 捕集溶媒水溶液
- 4 缶出液
- 5 塔頂留出ガス
- 6 熱交換器

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接触気相酸化反応により得られたアクリル酸含有反応ガスから、アクリル酸を効率よく捕集すること。

【解決手段】 プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化により得られるアクリル酸を含む反応ガスから、アクリル酸を水性媒体により捕集する工程を有するアクリル酸の捕集方法において、捕集前の反応ガス中の全凝縮成分に対するアクリル酸の重量分率をAとし、前記捕集工程に用いる捕集装置の缶出液中のアクリル酸の重量分率をBとしたとき、下記式（1）を満たすようにする。

【数1】

$$(B/A) < 1.25 \quad (1)$$

【選択図】 図1

特願 2 0 0 1 - 3 4 0 3 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号
氏 名 三菱化学株式会社